

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-101279

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) IntCl ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/16 25/30			G 0 1 N 27/16 25/30	B

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-255944

(22) 出願日 平成7年(1995)10月3日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 河田 泰之

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 津田 孝一

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

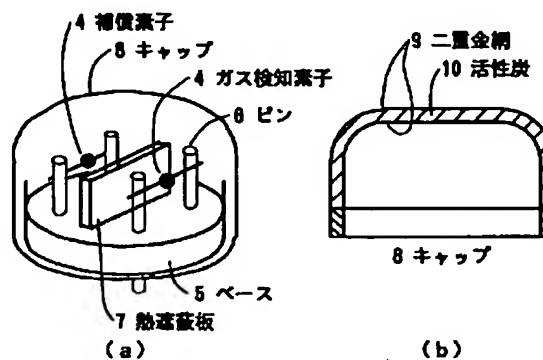
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

(54) 【発明の名称】 接触燃焼式ガスセンサ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】一酸化炭素ガスに対して高い選択性を有する接触燃焼式ガスセンサを提供する。

【解決手段】接触燃焼式ガスセンサにおいて、ガス検知素子3および補償素子4は、測温抵抗体、金属酸化物焼結体の担体および触媒とも同一の材料からなり、触媒の担持量だけが異なる。前記担体は酸化スズであり、前記触媒は白金であると良い。さらに、白金触媒の担持量は、ガス検知素子においては担体および触媒の重量の和に対して2~3wt%であり、補償素子4においては同じく0.2~0.4wt%であると良い。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 測温抵抗体に触媒を担持する担体を付着させてなるガス検知素子および補償素子の対からなる接触燃焼式ガスセンサにおいて、ガス検知素子および補償素子は、測温抵抗体、金属酸化物焼結体の担体および触媒とも同一の材料からなり、触媒の担持量だけが異なることを特徴とする一酸化炭素ガスセンサ。

【請求項2】 請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記担体は酸化スズであり、前記触媒は白金であることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項3】 請求項2記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、白金触媒の担持量は、ガス検知素子においては担体および触媒の重量の和に対して2～3wt%であり、補償素子においては同じく0.2～0.4wt%であることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は不完全燃焼の検知に適用する、一酸化炭素ガスに感度を持つ接触燃焼式のガスセンサのガスに関する。

【0002】

【従来の技術】 一酸化炭素ガスを検出するセンサとしては現在、赤外線ガスセンサ、半導体式ガスセンサ、接触燃焼式ガスセンサが知られている。赤外線ガスセンサは赤外線ガスの吸収を利用するものであり、高精度で信頼性が高いが高価である。半導体式ガスセンサは酸化物半導体のガスの吸着による抵抗値の変化を利用するものであり、かなり高感度ではあるが、ガスの選択性に欠け安定性も悪い。接触燃焼式ガスセンサは一酸化炭素ガスの燃焼熱を利用するものであるが、低濃度のガスを検知するのは難しく、ガスの選択性も十分ではないが、比較的安定性は高い。

【0003】 図4は一般の接触燃焼式ガスセンサのガス検知素子を示す要部断面図である。ガス検知素子3は白金コイルなどの測温抵抗体1の周囲に触媒として白金とパラジウムなどを担持しているアルミナなどの金属酸化物焼結体からなる担体2が固着されてなる。補償素子も同じ構成であるが、たの触媒が担持されるか、触媒が担持されない。一酸化炭素ガスを検知する場合は、ガス検知素子の触媒は白金とパラジウムであり、補償素子の触媒は酸化銅である。

【0004】 図5は一般の接触燃焼式ガスセンサを用いたブリッジ回路の結線図である。補償素子4、ガス検知素子3、抵抗R1および抵抗R2が4つの枝辺をなしている。ブリッジ回路には電源Eと負荷Vが接続される。ブリッジ回路には1Vの電圧が印加される。測温抵抗体の抵抗は1.5Ω以下であり、消費電力は0.15W程度あり、素子は170～200℃に加熱されて用いられる。

【0005】 一酸化炭素ガスが存在しないときはブリッ

ジ回路はバランスしており、負荷Vに印加される電圧は0Vである。雰囲気に一酸化炭素ガスが含まれるとガス検知素子3において一酸化炭素ガスが燃焼し、白金コイルの温度が上昇して、その抵抗値が増大する。これに対し補償素子4においては一酸化炭素ガスは少ししか燃焼せずその抵抗値の変化は小さい。このようにしてブリッジ回路の平衡が破れて負荷Vに電圧が印加される。

【0006】 雰囲気にアルコールガスが含まれる場合は、アルコールガスはガス検知素子3と補償素子4の両方で燃焼する。しかし、ガス検知素子の方が燃焼しやすくその抵抗値の差が生じて負荷Vには若干の電圧が印加される。このようにしてアルコールガスに対する補償が行われるが完全ではない。またこの補償素子4は温度に対する補償も行う。室温の変化により補償素子4およびガス検知素子3の白金コイルの温度が変化しても、温度係数が同一であるため白金コイルに固着するアルミナは補償素子とガス検知素子の燃焼熱を保持して両者を同一の温度に維持する。両者が同一の温度にある限りブリッジ回路の平衡は崩れない。

【0007】 このような従来の接触燃焼式ガスセンサのガス検知素子および補償素子は次のようにして調整される。直径60μmの白金線を用い、外形0.6mm、巻回数10ターン、長さ1.5mmのコイルを作製する。白金コイルにアルミナ粉末とアルミナゾルの混合したペーストを付着させ800℃で焼成してアルミナ担体を白金コイルに固着させる。アルミナ担体を塩化白金酸と塩化パラジウムを溶かした水溶液中に浸漬し、引き上げた後、600℃で加熱分解して、白金と酸化パラジウムの混合触媒をアルミナ担体に担持させる。

【0008】 同様に、補償素子4は白金コイルにアルミナ粉末とアルミナゾルの混合したペーストを付着させ800℃で焼成してアルミナ担体を白金コイルに固着させる。アルミナ担体を硫酸銅を溶かした水溶液中に浸漬し、引き上げた後、加熱分解して、酸化銅触媒を担持させる。上述のような従来の接触燃焼式ガスセンサは動作原理が簡単なこと、長期安定性が比較的優れていること、周囲温度や湿度による影響が少ない等の特徴を有し、約150mWの消費電力で一酸化炭素ガス中毒防止用として0.1ないし1%の濃度範囲のガス検知に使用されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述のような従来の接触燃焼式ガスセンサは一酸化炭素ガスに対して十分な選択性がなく、通常水素ガスに対する方が高感度である、という問題がある。都市ガスなどが不完全燃焼すると、一酸化炭素ガスと水素ガスが発生するが、その比率は燃焼条件により変化する。従って、水素ガスに対して感度が高い場合には、同じ一酸化炭素ガスであっても、共存する水素ガスによってブリッジ出力が変化してしまう。

【0010】この発明は上述の点に鑑みてなされその目的は一酸化炭素ガスに対して高い選択性を有する新規の接触燃焼式ガスセンサを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、測温抵抗体に触媒を担持する担体を付着させてなるガス検知素子および補償素子の対からなる接触燃焼式ガスセンサにおいて、ガス検知素子および補償素子は、測温抵抗体、金属酸化物焼結体の担体および触媒とも同一の材料からなり、触媒の担持量だけが異なるものとする。

【0012】また、前記担体は酸化スズであり、前記触媒は白金であると良い。さらに、金触媒の担持量は、ガス検知素子においては担体および触媒の重量の和に対して2〜3wt%であり、補償素子においては同じく0.2〜0.4wt%であると良い。担体としては、酸化スズの他に酸化亜鉛や酸化鉄などの金属酸化物焼結体を用いた場合でも、一酸化炭素ガスに対する燃焼能の触媒の担持量依存性が、水素ガスに対するそれより大きいことが認められる。従って、触媒に応じた適度の濃度差のガス検知素子と補償素子とを対とする接触燃焼式ガスセンサを組み込んだブリッジの出力は水素ガスに対する出力を一酸化炭素ガスに対する出力よりも小さくすることができる。すなわち、一酸化炭素ガスだけに選択的なガスセンサを得ることができる。

【0013】担体が酸化スズの場合、担持する触媒が白金であると、180〜200℃の温度範囲では、燃焼能の触媒の担持量依存性が特に大きく、また一酸化炭素ガスに対する燃焼能も大きい。また、上記温度範囲では、白金の担持量が多く、2〜3wt%の場合は、一酸化炭素ガスと水素ガスの両方が燃焼するが、担持量が少なく、0.2〜0.4wt%の場合は一酸化炭素ガスは燃焼せず、水素ガスのみ燃焼する。このため、白金の担持量の多い素子をガス検知素子、少ない素子を補償素子とした接触燃焼式ガスセンサを組み込んだブリッジ回路は一酸化炭素ガスに対してのみに選択的に出力を生ずる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明に係る接触燃焼式ガスセンサの実施例について図面を用いて詳細に説明する。

実施例1

本発明に係るガス検知素子、補償素子の構造は一般の同素子と同じである(図4参照)。測温抵抗体として白金コイルを用い、白金コイルを覆うように白金触媒を担持した酸化スズ粉末を焼成した担体を付着させ、ガス検知素子および補償素子とした。これらの各素子を対として、後述するように接触燃焼式ガスセンサに組み立てた。

【0015】測温抵抗体の製造方法は次の通りである。直径0.8mm長さ1.0mmに太さ60μmの白金線

1を100μmの間隔で巻き回数10ターン巻く。コイルの両端は電極とのリード部として5mm残しておく。ここでは測温抵抗体として白金を用いているが温度係数が大きく、体積固有抵抗が大きな金属であればこれに限定されるものではない。

【0016】次に担体の作製方法は次の通りである。スズ酸粉末を電気炉で700℃で3時間熱処理して作製した酸化スズ粉末にコロイダルシリカを適量混合し、ペーストにしたものをコイルに付着させ、直径1.5mm程度の球状に形成した。これを乾燥器で120℃で30分乾燥させ、担体とした。ガス検知素子は次のように作製した。塩化白金酸を4重量%となるよう純水に溶かした水溶液に、先の担体を30分間浸漬し、引き上げ後、120℃で30分乾燥させる。乾燥後もう一度、同じ水溶液に浸漬し、引き上げ後、120℃で30分乾燥させる。その後、電気炉で600℃で3時間熱処理して、白金触媒を担持させる。上記のように、塩化白金酸水溶液への浸漬、乾燥を2回繰り返すと、白金触媒の担持量(担体と触媒の重量の和に対するwt%)は塩化白金酸水溶液の塩化白金酸の重量%に等しくなるので、水溶液の濃度調整により、任意の担持量を得ることができる。

【0017】次に補償素子の作製方法を述べる。ガス検知素子と同様な方法で酸化スズをコイルに付着させた担体を塩化白金酸を0.3重量%溶かした純水に30分間浸漬し、120℃で30分乾燥し、乾燥後もう一度、同じ水溶液に浸漬し、引き上げ後120℃で30分乾燥した後、電気炉で600℃で3時間熱処理して作製した。

【0018】図3はこの発明に係る接触燃焼式ガスセンサの図であり、(a)は接触燃焼式ガスセンサの透視斜視図であり、(b)はキャップの断面図である。センサを形成する土台となる支持体ベース5は直径16mmで厚さ3mmの大きさの樹脂である。支持体の中にはセンサの端子となるピン6が4本貫通している立っている。ピン6の2本ずつにガス検知素子3と補償素子4のリード部をそれぞれ溶接した。ガス検知素子と補償素子の間には熱遮蔽板7を固定した。これはセンサ内での熱対流を防ぎ、取り付けの姿勢差によるブリッジ出力の変動をなくすものである。その後素子の防爆用の二重金網のキャップ8(図3(b))を被せた。二重金網9の間に活性炭10を充填し、エタノールガスを吸着させ、両素子がエタノールガスを燃焼させないようにした。

【0019】これらガス検知素子と補償素子の単独の一酸化炭素ガスおよび水素ガスに対する酸化能を調べるため、試験素子(ガス検知素子および補償素子)をブリッジ回路のガス検知素子の位置に接続し、同種の試験素子に金属盲キャップを被せたセンサを温度補償素子として用い、補償素子の位置に接続し、試験ガス雰囲気に対して負荷に出力される電圧(ブリッジ出力)を測定した。図2は本発明に係る各素子の一酸化炭素ガスと水素ガスに対するブリッジ出力であり、(a)ガス検知素子のグ

ラフ、(b)は補償素子のグラフである。直線ホは一酸化炭素ガス、直線ヘは水素ガスに対する出力であり、ガス検知素子は両ガスを燃焼させることが判る。一方、直線トは一酸化炭素ガス、直線チは水素ガスに対する出力であり、補償素子は水素ガスを燃焼させるが、一酸化炭素ガスを殆ど燃焼させないことが判る。

【0020】このような方法により、ガス検知素子と補償素子の白金触媒の担持量に対する一酸化炭素ガスと水素ガスの燃焼能を調べた。一酸化炭素ガスと水素ガスの両ガス共に燃焼させる担持量は3~5wt%であり、一酸化炭素ガスを燃焼させず、水素ガスを燃焼させる担持量は0.2~0.4wt%であることが判った。次に、一酸化炭素ガスと水素ガスが共存する雰囲気に対して、本発明に係る接触燃焼式ガスセンサの出力を調べ、選択性を確認した。

【0021】図1は接触燃焼式ガスセンサの一酸化炭素ガスと水素ガスの共存雰囲気に対するブリッジ出力であり、(a)は本発明に係る実施例の接触燃焼式ガスセンサのグラフ、(b)は従来の接触燃焼式ガスセンサのグラフである。直線イ、ハは一酸化炭素ガスに対する出力、直線ロ、ニは水素ガスに対する出力である。従来の接触燃焼式ガスセンサの出力は、対一酸化炭素ガス出力より対水素ガス出力の方が大きく、一酸化炭素ガスを選択的に検知してはいない。本発明に係る実施例の接触燃焼式ガスセンサでは、対一酸化炭素ガス出力は十分に大きく、対水素ガス出力はほとんど無く、一酸化炭素ガスを選択的に検知していることが判る。

実施例2

この実施例では担体および触媒の作製工程を変えても実施例1と同様のガス検知素子および補償素子の組み合わせが得られることを確認した。

【0022】測温抵抗体は実施例1と同じとした。ガス検知素子の作製は次の通りである。実施例1の700℃の熱処理した粉末と例えば4wt%の濃度の塩化白金酸水溶液とを混合し、スターラによる10min攪拌および超音波を5min印加による分散促進の組み合わせを3回行った。この後、60℃のウォータバスを用い攪拌しながら乾固した。この粗粉末をさらにボールミルを用いて粉砕し、触媒担持粉末をエタノール。この触媒担持粉末とコロイダルシリカとを混合し、ペースト状とし、白金コイルに付着させ、直径1.5mm程度の球体を形成した。この球体を、乾燥機により120℃、30minの乾燥を行った後、600℃、3hの熱処理を行ない、ガス検知素子を得た。

【0023】補償素子はガス検知素子と同じ方法により作製したが、塩化白金酸水溶液の濃度を例えば0.3wt%に下げた点のみが異なっている。以下も実施例1と同様に、これらガス検知素子と補償素子の対を、ガスセンサに組み立て、一酸化炭素ガスと水素ガスが共存する雰囲気に対してブリッジ出力特性を調べた。その結果

は、実施例1と殆ど同じであり、一酸化炭素ガスの選択性は優れていた。

【0024】

【発明の効果】この発明によれば、接触燃焼式ガスセンサを構成するガス検知素子および補償素子は、測温抵抗体、担体および触媒とも同一の材料からなり、触媒の担持量だけが異なるようにしたため、担体としては、酸化スズの他に酸化亜鉛や酸化鉄などの金属酸化物焼結体を用いた場合でも、水素ガスに対する燃焼能の触媒の担持量依存性が、一酸化炭素ガスに対するそれより大きいことが認められる。従って、触媒に応じた適度の濃度差のガス検知素子と補償素子とを対とする接触燃焼式ガスセンサを組み込んだブリッジ回路の出力は水素ガスに対する出力を一酸化炭素ガスに対する出力よりも小さくすることができる。すなわち、一酸化炭素ガスのみに選択的なガスセンサを得ることができる。

【0025】白金触媒を担持した酸化スズ担体は、特にこの現象が大きく、担持量が2~3wt%と0.2~0.4wt%の素子を組み合わせた接触燃焼式ガスセンサは一酸化炭素ガスに対する選択性に優れており、都市ガスなどの不完全燃焼検知に有効である。また、両素子は同じ材料を用いるので、製造工程は簡素にできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】接触燃焼式ガスセンサの一酸化炭素ガスと水素ガスの共存雰囲気に対するブリッジ出力、(a)は本発明に係る接触燃焼式ガスセンサのグラフ、(b)は従来の接触燃焼式ガスセンサのグラフ

【図2】本発明に係る各素子の一酸化炭素ガスと水素ガスに対するブリッジ出力であり、(a)ガス検知素子のグラフ、(b)は補償素子のグラフ

【図3】この発明に係る接触燃焼式ガスセンサの図、(a)は接触燃焼式ガスセンサの透視斜視図、(b)はキャップの断面図

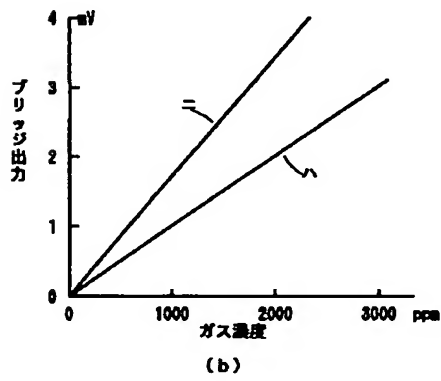
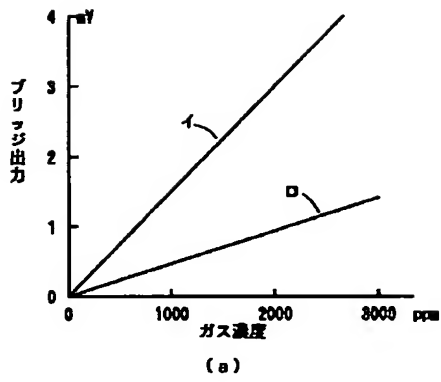
【図4】一般の接触燃焼式ガスセンサのガス検知素子を示す要部破断図

【図5】一般の接触燃焼式ガスセンサを用いたブリッジ回路の結線図

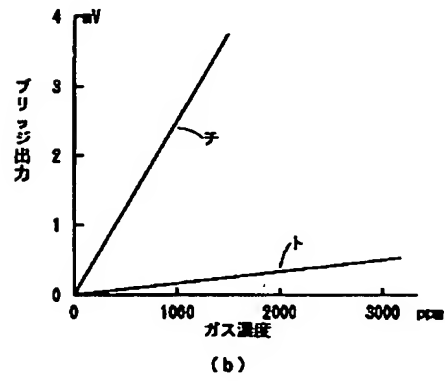
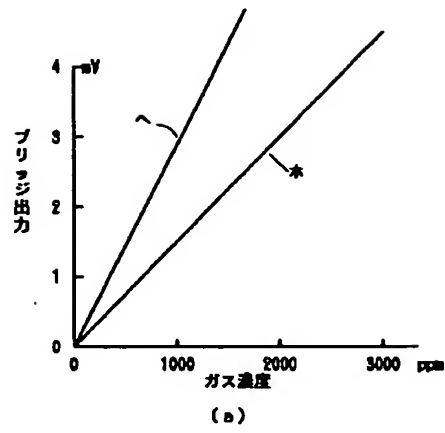
【符号の説明】

- | | |
|----|--------|
| 1 | 測温抵抗体 |
| 2 | 担体 |
| 3 | ガス検知素子 |
| 4 | 補償素子 |
| 5 | ベース |
| 6 | ピン |
| 7 | 遮蔽板 |
| 8 | キャップ |
| 9 | 二重金網 |
| 10 | 活性炭 |
| E | 電源 |
| V | 負荷 |

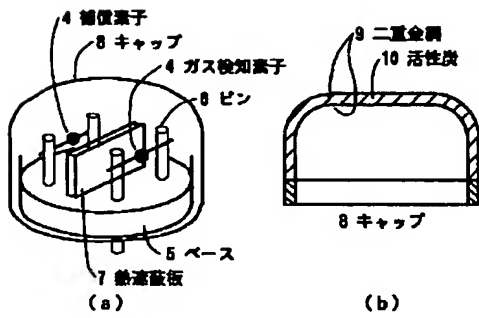
【図1】



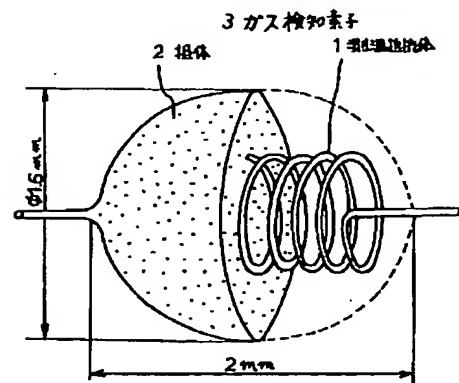
【図2】



【図3】



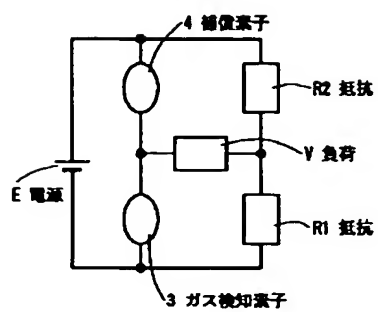
【図4】



(6)

特開平9-101279

【図5】



PAT-NO: JP409101279A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09101279 A
TITLE: CATALYTIC COMBUSTION METHOD GAS SENSOR
PUBN-DATE: April 15, 1997
INVENTORS: KAWADA, YASUYUKI; TSUDA, KOICHI
ASSIGNEE: FUJI ELECTRIC CO LTD
APPL-NO: JP07255944
APPL-DATE: October 3, 1995

FULL CONTENTS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the contact combustion type gas sensor which consists of a pair of a gas detection element and a compensation element which makes the carrier which supports a catalyst come to adhere to a resistance bulb, [a gas detection element and a compensation element] The carbon monoxide gas sensor characterized by consisting of the same material also as the carrier of a resistance bulb and a metal oxide sintered compact, and a catalyst, and only the holding amounts of a catalyst differing.

[Claim 2] It is the contact combustion type gas sensor characterized by for said carrier being tin oxide and said catalyst being platinum in a contact combustion type gas sensor according to claim 1.

[Claim 3] It is the contact combustion type gas sensor which the holding amount of a platinum catalyst is 2 - 3wt% to the sum of the weight of a carrier and a catalyst in a contact combustion type gas sensor according to claim 2 in a gas detection element, and is characterized by similarly being 0.2 - 0.4wt% in a compensation element.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the gas of the gas sensor of a contact combustion type which is applied to detection of incomplete combustion and which has sensitivity in carbon monoxide gas.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a sensor which detects carbon monoxide gas, the infrared gas sensor, the semiconductor type gas sensor, and the contact combustion type gas sensor are known now. An infrared gas sensor uses absorption of infrared gas, is highly precise, and although it is reliable, it is expensive. Although a semiconductor type gas sensor uses change of the resistance by adsorption of the gas of an oxide semiconductor and it is quite high sensitivity, the selectivity of gas is missing and stability is also bad. It is difficult to detect low-concentration gas, although a contact combustion type gas sensor uses the heat of combustion of carbon monoxide gas, and although the selectivity of gas is not enough, either, it is comparatively extremely stable.

[0003] Drawing 4 is the important section fracture figure showing the gas detection element of a general contact combustion type gas sensor. As for the gas detection element 3, the carrier 2 which becomes the circumference of the resistance bulbs 1, such as a platinum coil, from metal oxide sintered compacts, such as alumina which is supporting platinum, palladium, etc. as a catalyst, comes to adhere. Although a compensation element is also the same composition, the catalyst of ** is supported or a catalyst is not supported. When detecting carbon monoxide gas, the catalysts of a gas detection element are platinum and palladium, and the catalyst of a compensation element is copper oxide.

[0004] Drawing 5 is the connection figure of a bridge circuit using a general contact combustion type gas

sensor. The compensation element 4, the gas detection element 3, resistance R1, and resistance R2 are making four branch edges. Load V is connected with a power supply E in a bridge circuit. The voltage of 1V is impressed to a bridge circuit. Resistance of a resistance bulb is 1.5ohms or less, and power dissipation is heated by those with 0.15W degree, an element is heated by 170-200 degrees C, and it is used.

[0005] The voltage which the bridge circuit has balanced when carbon monoxide gas does not exist, and is impressed to Load V is 0V. If carbon monoxide gas is contained in atmosphere, carbon monoxide gas will burn in the gas detection element 3, the temperature of a platinum coil rises, and the resistance increases. On the other hand, a little carbon monoxide gas does not burn in the compensation element 4, but change of the resistance is small. Thus, the balance of a bridge circuit is torn and voltage is impressed to Load V.

[0006] When alcoholic gas is contained in atmosphere, alcoholic gas burns by both the gas detection element 3 and the compensation element 4. However, the difference of the resistance arises that a gas detection element tends to burn, and some voltage is impressed to Load V. Thus, it is not perfect although compensation over alcoholic gas is performed. Moreover, this compensation element 4 also performs compensation over temperature. Even if the temperature of the platinum coil of the compensation element 4 and the gas detection element 3 changes with change of room temperature, since the temperature coefficient is the same, the alumina which adheres to a platinum coil holds the heat of combustion of a compensation element and a gas detection element, and maintains both to the same temperature. As long as both are in the same temperature, the balance of a bridge circuit does not collapse.

[0007] Such a conventional gas detection element and a conventional compensation element of a contact combustion type gas sensor are adjusted as follows. 0.6mm of contours, number of winding 10 turn, and a coil 1.5mm in length are produced using a platinum line 60 micrometers in diameter. The paste which alumina sol mixed with alumina powder is made to adhere to a platinum coil, it calcinates at 800 degrees C, and an alumina carrier is stuck to a platinum coil. After immersing an alumina carrier into the solution which melted chloroplatinic acid and palladium chloride and pulling up it, it decomposes thermally at 600 degrees C and an alumina carrier is made to support the mixed catalyst of platinum and oxidization palladium.

[0008] Similarly, the compensation element 4 makes the paste which alumina sol mixed with alumina powder adhere to a platinum coil, is calcinated at 800 degrees C, and sticks an alumina carrier to a platinum coil. After immersing an alumina carrier into the solution which melted copper sulfate and pulling up it, it decomposes thermally and a copper oxide catalyst is made to support. The above conventional contact combustion type gas sensors are easy the theory of operation, The influence by that long-term stability is comparatively excellent, ambient temperature, or humidity has the features, such as being few, and is used for the gas detection of 0.1 to 1% of concentration range as an object for carbon-monoxide-poisoning prevention by about 150mW power dissipation.

[0009]

[Problem to be solved by the invention] However, the above conventional contact combustion type gas sensors do not have sufficient selectivity to carbon monoxide gas, and there is a problem that the direction which usually receives hydrogen gas is high sensitivity. If town gas etc. carries out incomplete combustion, carbon monoxide gas and hydrogen gas will be generated, but the ratio changes with combustion conditions. Therefore, to hydrogen gas, when sensitivity is high, even if it is the same carbon monoxide gas, a bridge output will change with the hydrogen gas which lives together.

[0010] This invention is made in view of an above-mentioned point, and that purpose is to offer the new contact combustion type gas sensor which has high selectivity to carbon monoxide gas.

[0011]

[Means for solving problem] In the contact combustion type gas sensor which consists of a pair of a gas detection element and a compensation element which makes the carrier which supports a catalyst come to adhere to a resistance bulb in order to attain the above-mentioned purpose A gas detection element

and a compensation element shall consist of the same material also as the carrier of a resistance bulb and a metal oxide sintered compact, and a catalyst, and only the holding amounts of a catalyst shall differ. [0012] Moreover, said carrier is tin oxide and said catalyst is good in it being platinum. Furthermore, the holding amount of a golden catalyst is 2 - 3wt% to the sum of the weight of a carrier and a catalyst in a gas detection element, and is good in similarly it being 0.2 - 0.4wt% in a compensation element. As a carrier, even when metal oxide sintered compacts other than tin oxide, such as a zinc oxide and iron oxide, are used, it is admitted that the holding amount dependency of the catalyst of the combustion ability to carbon monoxide gas is larger than it to hydrogen gas. Therefore, the output of the bridge incorporating the contact combustion type gas sensor which makes a pair the gas detection element and compensation element of the moderate density difference according to a catalyst can make the output to hydrogen gas smaller than the output to carbon monoxide gas. That is, an alternative gas sensor can be obtained only to carbon monoxide gas.

[0013] When a carrier is tin oxide, the holding amount dependency of the catalyst of combustion ability is large in the catalyst to support being platinum in especially a 180-200-degree C temperature span, and the combustion ability to carbon monoxide gas is also large. Moreover, in the above-mentioned temperature span, there are many holding amounts of platinum, when it is 2 - 3wt%, both carbon monoxide gas and hydrogen gas burn, but there are few holding amounts, when it is 0.2 - 0.4wt%, carbon monoxide gas does not burn but only hydrogen gas burns. For this reason, the bridge circuit incorporating the contact combustion type gas sensor which used the element with many holding amounts of platinum as the gas detection element, and used few elements as the compensation element produces an output alternatively only to carbon monoxide gas.

[0014]

[Mode for carrying out the invention] The example of the contact combustion type gas sensor concerning this invention is explained in detail using Drawings below.

The structure of the gas detection element concerning example 1 this invention and a compensation element is the same as ordinary allotropy children (refer to drawing 4). The carrier which calcinated the tin oxide powder which supported the platinum catalyst was made to adhere using a platinum coil as a resistance bulb, so that a platinum coil may be covered, and it was considered as the gas detection element and the compensation element. By making each of these elements into a pair, it assembled to the contact combustion type gas sensor so that it might mention later.

[0015] The manufacture method of a resistance bulb is as follows. It is the platinum line 1 with a thickness of 60 micrometers to 0.8mm1.0mm in length in diameter. It winds at intervals of 100 micrometers, and is number-of-times 10 turn ****. It leaves the both ends of the coil 5mm as a lead part with an electrode. Although platinum is used as a resistance bulb here, if it is metal with a large temperature coefficient and big volume resistivity, it will not be limited to this.

[0016] Next, the production methods of a carrier are as follows. Mixed a proper quantity of colloidal silica to the tin oxide powder which heat-treated stannic acid powder for 3 hours, and produced it at 700 degrees C with the electric furnace, what was made the paste was made to adhere to a coil, and it formed about 1.5mm in diameter in the shape of a ball. This was dried at 120 degrees C with the drier for 30 minutes, and it was considered as the carrier. The gas detection element was produced as follows. A previous carrier is immersed in the solution which melted chloroplatinic acid to pure water so that it might become 4 % of the weight for 30 minutes, and it is dried at 120 degrees C after raising for 30 minutes. It is immersed in the same solution once again after dryness, and is made to dry at 120 degrees C after raising for 30 minutes. Then, it heat-treats at 600 degrees C with an electric furnace for 3 hours, and a platinum catalyst is made to support. As mentioned above, since the holding amount (wt% to the sum of the weight of a carrier and a catalyst) of a platinum catalyst will become equal to weight % of chloroplatinic acid of chloroplatinic acid solution if the immersion to chloroplatinic acid solution and dryness are repeated twice, arbitrary holding amounts can be obtained by the density control of solution. [0017] Next, the production methods of a compensation element are described. The carrier which made tin oxide adhere to a coil by the same method as a gas detection element is immersed in the pure water

which melted chloroplatinic acid 0.3% of the weight for 30 minutes. After having dried at 120 degrees C for 30 minutes, being immersed in the same solution once again after dryness and drying at 120 degrees C after raising for 30 minutes, with the electric furnace, at 600 degrees C, it heat-treated for 3 hours and produced.

[0018] Drawing 3 is the figure of the contact combustion type gas sensor concerning this invention, (a) is the fluoroscopy perspective view of a contact combustion type gas sensor, and (b) is the sectional view of a cap. The base material base 5 used as the foundation which forms a sensor is resin of a thickness 3mm size in 16mm in diameter. in a base material, four pins 6 used as the terminal of a sensor have penetrated -- it is standing. The lead part of the gas detection element 3 and the compensation element 4 was welded to every two of the pin 6, respectively. The thermal shield board 7 was fixed between the gas detection element and the compensation element. This prevents the heat convection within a sensor and loses change of the bridge output by the posture difference of attachment. The cap 8 (drawing 3 (b)) of the double wire net for the explosion protection of an element was put after that. It is filled up with activated carbon 10 between the double wire nets 9, ethanol gas is made to adsorb, and it was made for both elements not to burn ethanol gas.

[0019] In order to investigate the oxidization ability to the independent carbon monoxide gas and hydrogen gas of these gas detection element and a compensation element, The test element (a gas detection element and compensation element) was connected to the position of the gas detection element of a bridge circuit, it connected with the position of a compensation element, using the sensor which put the metal blindness cap on the test element of the same kind as a temperature compensation element, and the voltage (bridge output) outputted to load to an examination gas atmosphere was measured. Drawing 2 is a bridge output to the carbon monoxide gas and hydrogen gas of each element concerning this invention, and the graph of (a) gas detection element and (b) are the graph of a compensation element. It is an output of as opposed to [as opposed to / in straight line HO / carbon monoxide gas] hydrogen gas in straight line HE, and it turns out that a gas detection element burns both gas. On the other hand, although it is an output of as opposed to [as opposed to / in straight line TO / carbon monoxide gas] hydrogen gas in straight line CHI and a compensation element burns hydrogen gas, it turns out that most carbon monoxide gas is not burned.

[0020] By such a method, the combustion ability of carbon monoxide gas and hydrogen gas to the holding amount of the platinum catalyst of a gas detection element and a compensation element was investigated. The holding amount which burns carbon monoxide gas and both the gas of hydrogen gas is 3 - 5wt%, and it turned out that the holding amount which does not burn carbon monoxide gas and burns hydrogen gas is 0.2 - 0.4wt%. Next, the output of the contact combustion type gas sensor concerning this invention was investigated to the atmosphere with which carbon monoxide gas and hydrogen gas coexist, and selectivity was checked.

[0021] Drawing 1 is a bridge output to the coexistence atmosphere of the carbon monoxide gas of a contact combustion type gas sensor, and hydrogen gas, and the graph of the contact combustion type gas sensor of the example which (a) requires for this invention, and (b) are the graph of the conventional contact combustion type gas sensor. Straight line I and Ha are outputs of as opposed to hydrogen gas in the output, straight line RO, and NI to carbon monoxide gas. The output for hydrogen gas of the output of the conventional contact combustion type gas sensor is larger than the output for carbon monoxide gas, and it is not detecting carbon monoxide gas alternatively. In the contact combustion type gas sensor of the example concerning this invention, the output for carbon monoxide gas can be large enough, most outputs for hydrogen gas cannot be found, and it turns out that carbon monoxide gas is detected alternatively.

an example 2 -- in this example, even if it changed the making process of the carrier and the catalyst, it checked that the combination of the same gas detection element as an example 1 and a compensation element was acquired.

[0022] The resistance bulb presupposed that it is the same as an example 1. The production of a gas detection element is as follows. The heat-treated 700-degree C powder of an example 1 and the

chloroplatinic acid solution of for example, 4wt% of concentration were mixed, and combination of distributed promotion according 10min churning and the ultrasonic wave by a stirrer to 5min impression was performed 3 times. Then, it hardened by drying, agitating using a 60-degree C water bus. This end of coarse powder is further ground using a ball mill, and it is ethanol about catalyst support powder. Mixed this catalyst support powder and colloidal silica, considered it as paste state, it was made to adhere to a platinum coil, and the solid sphere about 1.5mm in diameter was formed. After the drier performed dryness of 120 degrees C and 30min for this solid sphere, heat treatment (600 degrees C and 3h) was performed, and the gas detection element was obtained.

[0023] Although the compensation element was produced by the same method as a gas detection element, only the points which lowered the concentration of chloroplatinic acid solution to for example, 0.3wt% differ. Like the example 1, the following also assembled the pair of these gas detection element and a compensation element to the gas sensor, and investigated bridge output characteristics to the atmosphere with which carbon monoxide gas and hydrogen gas coexist. The result is almost the same as an example 1, and the selectivity of carbon monoxide gas was excellent.

[0024]

[Effect of the Invention] [according to this invention / the gas detection element and compensation element which constitute a contact combustion type gas sensor] Since it consists of the same material also as a resistance bulb, a carrier, and a catalyst and was made only for the holding amounts of a catalyst to differ, as a carrier Even when metal oxide sintered compacts other than tin oxide, such as a zinc oxide and iron oxide, are used, it is admitted that the holding amount dependency of the catalyst of the combustion ability to hydrogen gas is larger than it to carbon monoxide gas. Therefore, the output of the bridge circuit incorporating the contact combustion type gas sensor which makes a pair the gas detection element and compensation element of the moderate density difference according to a catalyst can make the output to hydrogen gas smaller than the output to carbon monoxide gas. That is, an alternative gas sensor can be obtained only to carbon monoxide gas.

[0025] This phenomenon is large, and especially the tin oxide carrier that supported the platinum catalyst is excellent in the selectivity over carbon monoxide gas, and that of the contact combustion type gas sensor with which the holding amount combined 2 - 3wt% and 0.2 - 0.4wt% of the element is effective in incomplete combustion detection of town gas etc. Moreover, since both elements use the same material, a manufacturing process is made simply.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] As for the bridge output to the coexistence atmosphere of the carbon monoxide gas of a contact combustion type gas sensor, and hydrogen gas, and (a), the graph of the contact combustion type gas sensor concerning this invention and (b) are the graph of the conventional contact combustion type gas sensor.

[Drawing 2] It is a bridge output to the carbon monoxide gas and hydrogen gas of each element concerning this invention, and the graph of (a) gas detection element and (b) are the graph of a compensation element.

[Drawing 3] As for the figure of the contact combustion type gas sensor concerning this invention, and (a), the fluoroscopy perspective view of a contact combustion type gas sensor and (b) are the sectional views of a cap.

[Drawing 4] The important section fracture figure showing the gas detection element of a general contact combustion type gas sensor

[Drawing 5] The connection figure of a bridge circuit using a general contact combustion type gas sensor

[Explanations of letters or numerals]

1 Resistance Bulb

2 Carrier
3 Gas Detection Element
4 Compensation Element
5 Base
6 Pin
7 Shield
8 Cap
9 Double Wire Net
10 Activated Carbon
E Power supply
V Load
